

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 3:

C 07 C 69/54

C 07 C 67/08

C 07 D 319/06

DE 29 13 218 A 1

6

11

21

22

43

Offenlegungsschrift

29 13 218

Aktenzeichen:

P 29 13 218.1

Anmeldetag:

3. 4. 79

Offenlegungstag:

23. 10. 80

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

Schuster, Karl-Ernst, Dr., 4173 Kerken; Rosenkranz, Hans-Jürgen, Dr.;
Griehsel, Bernd, Ing.(grad.); 4150 Krefeld

DE 29 13 218 A 1

BEST AVAILABLE COPY

10. 80 030 043/54

10/100

- 27 -

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure-
estern aus (Meth)Acrylsäure und mindestens einem
Alkohol aus der Gruppe der 2- bis 4-wertigen ali-
phatischen, gesättigten Alkohole, deren Oxethy-
lierungsprodukte oder von durch C₁-C₃-Alkyl mono-
und disubstituierten 5-Hydroximethyl-dioxanen-1,3
unter azeotropen Veresterungsbedingungen und
unter Verwendung mindestens eines aliphatischen,
und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen
Kohlenwasserstoffs mit einem Siedepunkt im Bereich
von 40°C bis 120°C sowie in Gegenwart eines Ver-
esterungskatalysators und mindestens eines Poly-
merisationsinhibitors, dadurch gekennzeichnet,
daß azeotrope Veresterung in Gegenwart von
0,001 - 5 Gew.-% mindestens eines organischen Esters
der phosphorigen Säure und von 0,01 - 0,3 Gew.-%
mindestens eines ein- oder zweiwertigen Phenols,
stets bezogen auf Summe aus (Meth)Acrylsäure und
Alkohol, durchgeführt wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß 10 - 60 Gew.-% der Gesamtmenge der Ester der
phosphorigen Säure vor der azeotropen Veresterung
dem Reaktionsgemisch zugesetzt und die Restmenge
im Laufe der azeotropen Veresterung kontinuierlich
zudosiert werden.

- 3) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Restmenge der Ester der phosphorigen Säure
mit Hilfe eines Trägergases zudosiert wird.
- 5 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß nach der azeotropen Veresterung Restlösungs-
mittel (Schleppmittel), (Meth)Acylsäureester und
flüchtige Nebenprodukte durch Einblasen von Luft
oder Stickstoff, ggf. mit organischen Phosphiten
angereichert oder gesättigt, aus dem Veresterungs-
10 produkt entfernt werden.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Fr/W
2. April 1979

Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern geringer Farbzahl und hoher Lagerstabilität durch Veresterung von (Meth)Acrylsäure und mindestens einem Alkohol aus der Gruppe der

5 2- bis 4-wertigen aliphatischen, gesättigten Alkohole, deren Oxethylierungsprodukte oder der nichtsubstituierten oder durch C₁-C₃-Alkyl mono- und disubstituierten 5-Hydroximethyl-dioxane-1,3 unter azeotropen Veresterungsbedingungen in Gegenwart von organischen Phosphiten

10 und phenolischen Polymerisationsinhibitoren.

Die so hergestellten, nicht durch Destillation gereinigten (Poly)-Acrylsäureester werden vorzugsweise als Verdünnungsmittel in strahlenhärtenden Bindemitteln eingesetzt, wobei die Forderung nach farb-

15 losen Produkten mit geringer Säurezahl hoher Lager-

Le A 19 471

030043/0054

stabilität und praktisch keinem Eigengeruch erfüllt wird.

Polyfunktionelle (Meth)Acrylsäureester neigen sehr leicht zur unerwünschten Polymerisation. Für die
5 Stabilisierung der polyfunktionellen (Meth)Acrylsäureester hat man bereits an sich bekannte Polymerisationsinhibitoren, wie Phenole, Phenolderivate, Kupfer, Kupferverbindungen, Phenothiazin, verwendet, jedoch hat sich die hierdurch erzielte Stabilisierung
10 in vielen Fällen als nicht ausreichend erwiesen.

Man hat die genannten Inhibitoren auch bereits den Reaktionsgemischen für die Herstellung der polyfunktionellen (Meth)Acrylsäureester zugesetzt. So ist es aus der DE-AS 1 267 547 und aus der Zeitschrift
15 "Chem. and Ind." 18 (1970), Seite 597, bekannt, polyfunktionelle (Meth)Acrylsäureester durch azeotrope Veresterung der (Meth)Acrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen in Gegenwart der genannten Polymerisationsinhibitoren und von sauren Katalysatoren herzustellen,
20 wobei man als sauren Katalysator konzentrierte Schwefelsäure und als Schleppmittel für das Reaktionswasser Benzol verwendet hat. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß eine vorzeitige Polymerisation während der Veresterung nur dadurch verhindert werden kann,
25 daß man das Verfahren in Gegenwart relativ hoher Mengen an Inhibitoren durchführen muß, die die Reaktivität der Polyacrylsäureester stark herabsetzen und die zu sehr stark verfärbten Produkten führen, die durch

030043/0054

Le A 19 471

mechanische Reinigung, wie Filtration über saure Ton-
erden, Aktivkohle etc., nicht verbessert werden können.

Ferner ist es bekannt, N-Hydroxyalkyl-oxazolidine mit
(Meth)Acrylsäureestern niederer Alkohole in Gegenwart
5 von Katalysatoren und 2-Ethylhexyl-octylphenyl-phosphit
und/oder N,N-Dialkylhydroxylaminen als Inhibitoren zu
N-(Meth)Acryloyloxyalkyl-oxazolidinen umzusetzen. Die
monomeren Endprodukte sollen im wesentlichen frei von
Polymeranteilen sein, auch nach längerer Lagerung, und
10 eine überraschend gute Beständigkeit gegen Verfärbung
durch Sonnenlicht aufweisen (vergl. US-PS 3 427 294,
Spalte 4, Zeilen 16 - 28).

Schließlich ist es aus der DE-AS 1 098 712 u.a. bekannt,
ungesättigten Polyestern zur Erhöhung der Lager- und
15 Formbeständigkeit Mischungen aus organischen Phosphiten
und phenolischen Inhibitoren zuzusetzen.

Daß diese Stabilisatorkombination in nur geringer Menge
in der Lage sein würde, die schwierige Phase der Ver-
esterung der Acrylsäure mit polyfunktionellen Alkoholen
zu stabilisieren, war nicht vorauszusehen, da hier bei
20 wesentlich höheren Temperaturen und in ständiger Gegen-
wart von Luftsauerstoff gearbeitet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun ein Ver-
fahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäureestern aus
(Meth)Acrylsäure und mindestens einem Alkohol aus der
25 Gruppe der 2- bis 4-wertigen aliphatischen, gesättigten
Alkohole, deren Oxethylierungsprodukte oder von durch

030043/0054

Le A 19 471

6

- 4 -

- C_1-C_3 Alkyl mono- und disubstituierten 5-Hydroximethyl-
dioxanen-1,3 unter azeotropen Veresterungsbedingungen
und unter Verwendung mindestens eines aliphatischen
und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen
- 5 Kohlenwasserstoffs mit einem Siedepunkt im Bereich
von $40^{\circ}C$ bis $120^{\circ}C$ sowie in Gegenwart eines Ver-
esterungskatalysators und mindestens eines Poly-
merisationsinhibitors, dadurch gekennzeichnet, daß
die azeotrope Veresterung in Gegenwart von 0,001 - 5
- 10 Gew.-% mindestens eines organischen Esters der
phosphorigen Säure und von 0,01 - 0,3 Gew.-% mindestens
eines ein- oder zweiwertigen Phenols, stets bezogen
auf Summe der Gewichtsmengen aus (Meth)Acrylsäure und
Alkohol, durchgeführt wird.
- 15 Vorzugsweise werden Phosphite der Formel



- verwendet,
worin R, R', R'' gleich oder verschieden sein können
und C_1-C_8 Alkyl, Hydroxialkyl mit 2 - 4 C-Atomen,
- 20 Halogen-, insbesondere Chloralkyl mit 2 bis 4 C-Atomen,
Aryl, insbesondere Phenyl oder durch C_1-C_4 Alkyl sub-
stituiertes Aryl (insbesondere durch C_1-C_4 substituiertes
Phenyl) bedeuten.

- Namentlich genannt sei Triethyl-, Tributyl-, Tri-
hexyl-, Triphenyl-, Tri-p-kresyl, Tri- β -chlorethyl-
25 phosphit.

Besonders bevorzugt ist Triethylphosphit.

030043/0054

Le A 19 471

Vorzugsweise werden die Phosphite in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Summe der Gewichtsmengen aus eingesetzter (Meth)Acrylsäure und eingesetztem Alkohol, verwendet. Vorteilhaft ist ein Einbringen dieser Komponenten auch in die Gasphase.

Geeignete Inhibitoren auf Basis ein- und mehrwertiger Phenole sind beispielsweise Phenol, p-Methoxyphenol, 2,5-Di-tert.-butyl-p-kresol, Hydrochinon, Toluhydrochinon, tert.-Butylbrenzkatechin und 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon. Bevorzugt werden 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, insbesondere eine Mischung der beiden letztgenannten Inhibitoren im Gewichtsverhältnis 1: 4 bis 4: 1. Vorzugsweise werden die phenolischen Inhibitoren in Mengen von 0,1 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewichtsmenge aus eingesetzter (Meth)Acrylsäure und eingesetztem Alkohol.

Als zu veresternde zwei- bis vierwertige Alkohole seien beispielsweise genannt: Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dimethylolpropan, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Trimethyloläthan, Hexantriol-1,3,5, Pentaerythrit, ferner die Oxethylierungsprodukte vorstehender Alkohole mit 1 - 20 Mol Ethylenoxid pro Gramm-Mol Hydroxyl. Schließlich seien als monofunktionelle Alkohole durch C₁-C₃-Alkyl mono- und disubstituierte 5-Hydroximethyl-dioxane-1,3 genannt, z.B. 5-Ethyl-5hydroximethyl-dioxan-1,3, bp 77-78,5°C/0,7 mm Hg; 2-Methyl-5-ethyl-5hydroximethyl-

- dioxan-1,3, bp: 107 - 109°C/1,5 mmHg, 2,5-Diethyl-5-hydroximethyl-dioxan-1,3, bp: 78°C/0,2 mmHg; 2-Propyl-5ethyl-5-hydroximethyl-dioxan-1,3, bp: 93°C/0,2 mmHg; 2-Isopropyl-5-ethyl-5-hydroximethyl-dioxan-1,3, bp: 81°C/0,3 mm Hg. Die Herstellung der vorgenannten 5-Hydroximethyl-dioxane-1,3 kann nach den Bedingungen des US-PS 4.076.727-Beispiels 1 erfolgen.

Als Veresterungskatalysatoren für das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren der Acrylsäureester dienen handels-
10 übliche organische oder anorganische Säuren oder saure Ionenaustauscher, wobei p-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure besonders bevorzugt sind. Sie werden in einer Menge von 0,1 - 3 Gew.-%, bezogen auf das Veresterungsgemisch, eingesetzt.

- 15 Die Veresterung erfolgt unter azeotropen Bedingungen bei 40 - 120°C, vorzugsweise 70 - 120°C, wobei sich als Schleppmittel für die Entfernung des Reaktionswassers aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische derselben, insbesondere
20 solche mit einem Siedebereich zwischen 40 und 120°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, als besonders geeignet erwiesen haben.

Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Hexan und seine Isomeren, Cyclohexan, vor allem
25 aber höhersiedende Kohlenwasserstoffgemische, die auch höher- oder niedersiedende Kohlenwasserstoffe enthalten können. Besonders bevorzugt ist Toluol. Die

Menge des zugefügten Kohlenwasserstoffs ist in keiner Weise kritisch; je nach den verwendeten Apparaturen, in denen die Veresterung durchgeführt wird, kann die zugesetzte Menge zwischen der 0,05- und 2-fachen Menge des Reaktionsgemisches aus (Meth)Acrylsäure und Alkohol gewählt werden. Vorteilhaft ist ein Mengenverhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 0,5 Veresterungsgemisch zu Kohlenwasserstoff.

Das Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel dient beim Vorgang der Veresterung als Schleppmittel, um das freigesetzte Wasser auszukreisen. Die Veresterung im Sinne der Erfindung muß also unter apparativen Bedingungen durchgeführt werden, bei denen ein solches Auskreisen, d.h., ein Abscheiden des Reaktionswassers möglich ist. Gewöhnlich bedient man sich hierbei der üblichen Wasserabscheider.

(Meth)Acrylsäure und die Alkohole können für die Veresterung in äquivalenten Mengenverhältnissen eingesetzt werden, d.h., auf ein Grammäquivalent OH des Alkohols ein Grammäquivalent (Meth)Acrylsäure. Es ist im Falle der mehr als zweiwertigen Alkohole ohne weiteres möglich, nur einen Teil der OH-Gruppen zu verestern. Auch der Einsatz von überschüssiger Acrylsäure bei der Veresterung ist prinzipiell möglich. Bereits bei einem Überschuß von etwa 10 Molprozent über die theoretisch erforderliche Menge läßt sich eine vollständige Veresterung aller vorhandenen OH-Gruppen erzielen. Die

- überschüssige Acrylsäure kann im Reaktionsgemisch verbleiben, oder sie kann nach der Veresterung auf verschiedene Weise entfernt oder umgesetzt werden, beispielsweise durch eine Reaktion mit einer Epoxyver-
- 5 bindung oder durch Vakuumdesorption mit Luft oder einem anderen Gas, ggf. angereichert oder gesättigt mit den angegebenen Phosphiten.

- Eine typische Herstellungsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besteht z.B. darin, daß ein ge-
- 10 wünschtes Gemisch aus (Meth)Acrylsäure, (Poly)Hydroxyverbindung und den Polymerisationsinhibitoren (Phenole + Phosphit (10 bis 60 Gew.-% der Gesamtmenge Phosphit)) in einem heizbaren Rührgefäß mit einer Vorrichtung
- 15 zur azeotropen Wasserabscheidung, zusammen mit saurem Katalysator und der zum Auskreisen des Wassers benötigten Menge an Kohlenwasserstoffgemisch, wie Cyclohexan oder vorzugsweise Toluol, unter stetigem Zuführen einer weiteren Menge (40 - 90 Gew.-% der Gesamtmenge) an organischen Phosphitverbindungen am
- 20 Rückfluß erhitzt wird. Die abgeschiedene Menge Wasser und der Abfall des Gehaltes an freier Acrylsäure, der durch Titration leicht bestimmt werden kann, gibt Auskunft über den Fortgang der Veresterungsreaktion. Hat
- 25 der Gehalt an freier Acrylsäure den gewünschten Stand erreicht, so wird die Reaktion abgebrochen, ggf. weitere Mengen an Inhibitoren zugesetzt, und das als Schleppmittel für das Reaktionswasser dienende Kohlenwasserstoffgemisch abdestilliert.

Das stetige Zuführen der Phosphitverbindungen während

- der Veresterung und ggf. der Aufarbeitung kann auch vorteilhaft durch Einblasen der Phosphitverbindungen durch Träger-Gase, beispielsweise Stickstoff oder Luft, in das Reaktionsgemisch erfolgen. Besonders
- 5 bietet sich für diese Vorgehensweise das Tri thylphosphit an, das in genügender Menge mit einem Luftstrom in die Reaktion eingebracht werden kann.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Veresterungsverfahrens erübrigt sich ein Waschvorgang zur Entfernung des Veresterungskatalysators. Die Stabilisierung mit reaktivitätsmindernden Stabilisatoren herkömmlicher Art, beispielsweise phenolischen oder Kupferverbindungen, kann auf ein Maß reduziert werden, das keinen negativen Einfluß auf die Reaktivität des
- 10 Produktes hat. Ferner erlaubt das vorliegende Verfahren die Herstellung der polyfunktionellen Acrylsäureester im technischen Maßstab. Auch bei Ansätzen in der Größenordnung von mehreren Tonnen läßt sich die Veresterung in der hier ausgeführten Weise problem-
- 15 los durchführen.
- 20

Ebenso ist eine kontinuierliche Verfahrensweise unter Berücksichtigung der erfindungsgemäßen Kriterien möglich.

72
- 10 -

Durch stetiges Einspeisen von (Meth)Acrylsäure, (Poly)-Hydroxyverbindung, Stabilisatoren, organische Phosphitverbindungen, Katalysatoren und Schleppmittel und gleichzeitigem Abführen des fertig veresterten Produktes kann
5 ein stationärer Zustand eingestellt werden, der aufgrund der sehr guten thermischen Stabilität der erfindungsgemäßen Acrylsäureester praktisch unbegrenzt ohne gravierende farbliche Veränderung aufrechterhalten werden kann, ohne daß eine Polymerisation eintritt.

- 10 Reste aus Schleppmittelgemisch, freier Säure und evtl. vorhandene flüchtige Nebenprodukte konnten unter vermindertem Druck (vorzugsweise 50 mbar und 100°C) unter Durchblasen relativ großer Luftmengen oder Stickstoff, ggf. mit Phosphiten angereichert oder gesättigt, ent-
- 15 fernt werden. Nach einer Klarfiltration können diese Produkte als Lackrohstoffe für die Elektronenstrahlhärtung oder in UV-Licht-härtenden Druckfarben oder Überzugslacken, Spachteln, Form- oder Vergußmassen eingesetzt werden.
- 20 Auf die hier erwähnten Anwendungen ist der Einsatz dieser Produkte jedoch in keiner Weise beschränkt, sie können prinzipiell überall dort Verwendung finden, wo auch bisher Acryl- oder Methacrylsäureester als Verdünner und/oder Vernetzer eingesetzt werden.

Beispiel 1

3,5 kg Acrylsäure, 5,36 kg eines oxethylierten Tri-
methylopropans, OH-Zahl 550 mg KOH/g Substanz, sowie
2,7 kg Cyclohexan und 0,073 kg konz. H_2SO_4 werden
5 in einen 20 kg-Kessel eingewogen. Nach Zugabe von
0,006 kg Triethylphosphit sowie 0,004 kg 2,5-Di-tert.-
butylhydrochinon wird unter Durchleiten von mit
Triethylphosphit gesättigter Luft (10 l/h) und Über-
leiten von mit Triethylphosphit gesättigter Luft
10 (10 l/h) im Umlauf über einen Wasserabscheider zügig ent-
wässert. Bei einer Sumpftemperatur von $82^{\circ}C$ wird
nach 17 Std. Veresterungszeit eine Säurezahl SZ von
12 erreicht.

Der Ansatz wurde abgekühlt, und nach Zugabe von 0,005 kg
15 Triethylphosphit, 0,0024 kg 2,5-Di-tert.-butylhydro-
chinon sowie 0,0024 kg 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon,
sowie 0,002 kg Toluhydrochinon wurde unter Anlegen
eines Vakuums das Cyclohexan abdestilliert.

Anschließend wurde ein Vakuum von 50 mbar eingestellt
20 und bei $105^{\circ}C$ Sumpftemperatur über das Steigrohr ca.
50 l/h Triethylphosphit gesättigte Luft über 4 Std.
unter Rühren durchgeblasen.

Danach war eine Säurezahl von 2,5 erreicht. Der Ansatz
wurde über ein Filter abgedrückt und Farbzahl und Vis-

14
- 12 -

kosität bestimmt.

Jodfarbzahl: 0-1
Viskosität: 120 mPas

Beispiel 2 (Vergleich)

5. Es wurde Beispiel 1 wiederholt mit der Änderung, daß bei der Stabilisierung auf jegliche Verwendung von Triethylphosphit verzichtet wurde. Das Produkt hatte anschließend eine
- 10 Jodfarbzahl: 2 - 3
Viskosität: 190 mPas

Beispiel 3

- Es wurde exakt wie unter Beispiel 1 verfahren mit der Änderung, daß statt Triethylphosphit die analoge molare Menge β -Trichlortriethylphosphit eingesetzt wurde, jedoch kein Phosphit über die Gasphase mit Luft eingeleitet wurde.
- 15 Das Produkt hat folgende Kennzahlen:

Jodfarbzahl: 1 - 2
Viskosität: 145 mPas

- 20 Aus diesen Beispielen ist deutlich der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zu ersehen.

Le A 19 471

030043/0054

Beispiel 4

In einen 20-kg-Kessel werden 7,24 kg Acrylsäure,
5,85 kg Hexandiol-1,6, 5,84 kg Toluol sowie 0,0263 kg
p-Toluolsulfonsäure, 0,009 kg Triethylphosphit,
5 0,00524 kg Toluhydrochinon und 0,0052 kg 2,5-Di-tert.-
Butylhydrochinon eingewogen. Unter Durchleiten von
10 l/h Luft (die Luft wurde vorher durch eine Wasch-
flasche mit Triethylphosphit geleitet) und Überleiten
von 10 l/h Stickstoff wird im Umlauf entwässert. Nach
10 10 Std. ist eine SZ von 8 erreicht. Der Ansatz wird
abgekühlt, 0,009 kg Triethylphosphit, 0,0025 kg
Toluhydrochinon und 0,0025 kg 2,5 Di-tert.-butyl-
hydrochinon zugegeben und das Toluol im Vakuum ab-
destilliert. Anschließend wird abgekühlt und über
15 einen Feinfilter filtriert. Es resultierte ein Produkt
mit folgenden Kennzahlen:

Säurezahl:	3,2
Jodfarbzahl :	0 - 1
Viskosität :	7,8 mPas
20 Ausbeute :	98 % d.Th.

Beispiel 5

Es wurde Beispiel 4 reproduziert, jedoch ohne Mitver-
wendung von Triethylphosphit.

16
- 16 -

Produktkennzahlen:

Säurezahl:	3,0
Jodfarbzahl:	6
Viskosität:	13 mPas
5 Ausbeute:	98 % der Theorie.

Beispiel 6 (Vergleich)

- Es wurde Beispiel 5 reproduziert, mit der Änderung, daß kein Di-tert.-butylhydrochinon eingesetzt wurde, sondern stattdessen die gleiche Menge Toluhydrochinon
- 10 zusätzlich verwendet wurde.

Produktkenndaten:

Säurezahl:	3,1
Jodfarbzahl:	12
Viskosität:	9,5 mPas

15 Beispiel 7 (Vergleich)

Es wurde Beispiel 5 wiederholt mit der Änderung, daß jetzt kein Toluhydrochinon verwendet wurde, sondern die vorher eingesetzte Menge durch Di-tert.-butylhydrochinon zusätzlich ersetzt wurde.

20 Ergebnis:

Säurezahl:	2,9
------------	-----

Le A 19 471

030043/0054

17

- 16 -

Jodfarbzahl: 2 - 3 sehr gelb
 Viskosität: 22 mPas
 Ausbeute: 90 % der Theorie.

Aus diesen Ergebnissen ist klar zu entnehmen, daß ein
 5 optimales Produkt im Hinblick auf niedrige Viskosität
 und Farbzahl nur durch Kombination von an sich bekannten
 Stabilisatoren unter Mitverwendung von Trialkylphos-
 phiten zu erhalten ist.

Beispiel 8

10 In einen 20-kg-Kessel werden 6,3 kg Cyclohexan, 3,35 kg
 Acrylsäure, 6,52 kg 5-Ethyl-5-hydroxymethyl-dioxan-1,3
 (vergl. US-PS 4.076.727-Beispiel 1), sowie 0,09 kg konz.
 H_2SO_4 , 0,01 kg Di-tert.-butylhydrochinon, 0,002 kg
 Toluhydrochinon sowie 0,001 kg 2,5-Di-tert.-butyl-p-
 15 kresol eingewogen. Unter Durchleiten von 8 l/h Luft
 (über Triethylphosphit gesättigt) wird mit einer Sumpf-
 temperaturbegrenzung bei 82°C im Umlauf 18 Stunden
 azeotrop entwässert. Anschließend wird das Cyclohexan
 abdestilliert, zum Schluß unter Anlegen von Vakuum,
 20 und der Ansatz filtriert. Das Produkt hatte folgende
 Kenndaten:

Säurezahl: 3,8
 Jodfarbzahl: 0 - 1
 Viskosität: 20 mPas
 25 Ausbeute: 89 % der Theorie.

Beispiel 9

Beispiel 8 wurde wiederholt mit der Änderung, daß auf
 den Einsatz von Triethylphosphit verzichtet wurde.

Ergebnis:

Jodfarbzahl: 4 - 5
Säurezahl: 3,5
Viskosität: 35 mPas

- 5 Auch hier ist der Effekt der erfindungsgemäßen Stabilisierung deutlich zu sehen. Es ist jedoch natürlich, daß für jedes Produkt dabei das optimale Verhältnis der Stabilisatoren untereinander experimentell erarbeitet werden muß.
- 10 Beispiel 10 (Vergleich gegenüber US-PS 3 427 294)
Beispiel 1 wird wiederholt mit der Änderung, daß Triethylphosphit durch 2-Ethylhexyl-octylphenylphosphit und 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon durch N,N-Diethylhydroxylamin ersetzt wurde.
- 15 Hierbei zeigte sich bereits bei Beginn der Veresterung ein starker Polymerniederschlag. Nach 3 Stunden Reaktionszeit war totale Gelierung des Ansatzes eingetreten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)